

DOCKET NO.: 263148US90PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Yutaka YOSHIDA  
SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION  
FILED: HERewith  
INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/12842  
INTERNATIONAL FILING DATE: October 7, 2003  
FOR: HONEYCOMB STRUCTURAL BODY

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Japan	2002-293691	07 October 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/12842. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Masayasu Mori  
Attorney of Record  
Registration No. 47,301  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423  
Corwin P. Umbach, Ph.D.  
Registration No. 40,211

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

10/518020

PCT/JP03/12842

07.10.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

Rec'd PCT/PTO 15 DEC 2004

10/518020 #2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年10月 7日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-293691

[ST. 10/C]: [JP2002-293691]

出 願 人  
Applicant(s): イビデン株式会社

REC'D 21 NOV 2003

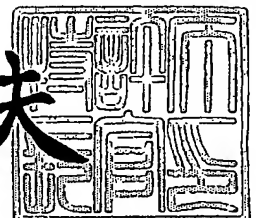
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3091690

【書類名】 特許願

【整理番号】 IB814

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C04B 33/00

【発明者】

【住所又は居所】 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1-1 イビデン株式会社大垣北工場内

【氏名】 吉田 豊

【特許出願人】

【識別番号】 000000158

【氏名又は名称】 イビデン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086586

【弁理士】

【氏名又は名称】 安富 康男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0004108

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハニカム構造体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された多孔質セラミックからなるセラミックブロックを含んで構成されたハニカム構造体であって、前記セラミックブロックは、耐火性粒子が非晶質シリコンで接合されてなることを特徴とするハニカム構造体。

【請求項2】 X線回折における  $2\theta = 28^\circ$  付近に現れる Si のピークの半値幅が  $1.0^\circ$  以上である請求項1に記載のハニカム構造体。

【請求項3】 セラミックブロックは、複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された角柱形状の多孔質セラミック部材がシール材層を介して複数個結束されて構成されている請求項1又は2に記載のハニカム構造体。

【請求項4】 耐火性粒子は、炭化珪素である請求項1～3のいずれか1に記載のハニカム構造体。

【請求項5】 セラミックブロックの一方の端部では、所定の貫通孔が充填材により充填され、前記セラミックブロックの他方の端部では、前記充填材により充填されていない貫通孔が充填材により充填されている請求項1～4のいずれか1に記載のハニカム構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排気ガス中のパーティキュレート等を除去するフィルタや、触媒担体等として使用されるハニカム構造体に関する。

【0002】

【従来の技術】

バス、トラック等の車両や建設機械等の内燃機関から排出される排気ガス中に含有されるパーティキュレートが環境や人体に害を及ぼすことが最近問題となっている。

この排気ガスを多孔質セラミックを通過させ、排気ガス中のパーティキュレートを捕集して、排気ガスを浄化することができるセラミックフィルタが種々提案されている。

#### 【0003】

このようなセラミックフィルタとして、一方向に多数の貫通孔が並設され、貫通孔同士を隔てる隔壁がフィルタとして機能するように構成されたハニカムフィルタが知られている。

即ち、上記ハニカムフィルタに形成された貫通孔は、排気ガスの入口側又は出口側の端部のいずれかが充填材により、所謂、市松模様となるように目封じされ、一の貫通孔に流入した排気ガスは、必ず貫通孔を隔てる隔壁を通過した後、他の貫通孔から流出するようになっており、排気ガスがこの隔壁を通過する際、パーティキュレートが隔壁部分で捕捉され、排気ガスが浄化される。

#### 【0004】

このような排気ガスの浄化作用に伴い、ハニカムフィルタの貫通孔を隔てる隔壁部分には、次第にパーティキュレートが堆積し、目詰まりを起こして通気を妨げるようになる。このため、上記ハニカムフィルタでは、定期的にヒータ等の加熱手段を用いて目詰まりの原因となっているパーティキュレートを燃焼除去して再生する再生処理を行う必要がある。

#### 【0005】

従来、上記ハニカムフィルタとしては、炭化珪素やコージェライトからなるものが知られているが、上記ハニカムフィルタは、パーティキュレート捕集時の高温の排気ガスや再生処理時のヒータ等の加熱手段により高温に加熱されることから、より耐熱性に優れる炭化珪素からなるものが有益であると考えられている。

#### 【0006】

このような炭化珪素からなるハニカムフィルタとして、炭化珪素粉末を原料とし、所定の形状に成形、乾燥後、焼成する（再結晶法）ことにより製造されたハニカムフィルタが開示されている（例えば、特許文献1参照。）。

#### 【0007】

また、炭化珪素等の耐火性粒子を  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  及び  $\text{Na}_2\text{O}$

からなる群より選ばれるガラス質の酸化物により結合されたハニカム構造体も開示されている（例えば、特許文献2参照。）。

#### 【0008】

さらに、炭化珪素粒子原料に金属珪素と有機バインダとを添加し、混合混練してハニカム状に成形した後、焼成し、上記金属珪素により炭化珪素粉末が結合されてなるハニカム構造体が開示されている（例えば、特許文献3及び特許文献4参照。）。

#### 【0009】

このような特許文献1～4に開示されたハニカムフィルタやハニカム構造体をその外周に衝撃吸収や断熱等の役割を果たす保持シール材を巻き付けた状態で筒状のケーシング内に相当の圧縮荷重を加えながら設置し、該ケーシングを内燃機関等の排気通路に配設することで、排気ガス浄化装置を構成し、この排気ガス浄化装置を機能させることにより、上述した排気ガスの浄化を行う。

#### 【0010】

ところで、近年、上記特許文献1～4に開示のハニカムフィルタやハニカム構造体の壁部に排気ガス中のCO、HC及びNO<sub>x</sub>等を酸化又は還元して除去する触媒や、捕集したパーティキュレートの燃焼を促進するための触媒を担持させたものが開発されている。

#### 【0011】

通常、上記触媒は、比表面積の大きなγアルミナ等の触媒サポート材層を介して上記ハニカムフィルタやハニカム構造体の壁部に担持させるのであるが、排気ガスと触媒との触媒反応の効率化を図るためには、できるだけ多くの触媒を担持させる方が望ましい。そのためには、上記ハニカムフィルタやハニカム構造体の壁部にできるだけ大量の触媒サポート材層を添加する必要があり、上記ハニカムフィルタやハニカム構造体の高気孔率化が図られている。

#### 【0012】

しかしながら、上記特許文献1に開示のハニカムフィルタは、その気孔率を高くすると、脆くなって圧縮強度が低下してしまうものであった。

そのため、上記ハニカムフィルタは、上述した保持シール体を介してケーシング

内に設置する際に加えられる圧縮荷重により破壊されやすくなり、ケーシング内に設置することが困難になる傾向にあった。

#### 【0013】

また、上記特許文献3に開示されたハニカム構造体は、金属珪素を用いて炭化珪素粒子が結合された構造であり、炭化珪素の結合点（金属珪素）において内部応力を多少緩和させることができる。従って、特許文献3に開示のハニカム構造体を高気孔率化した場合、その圧縮強度は、特許文献1に開示のハニカムフィルタに比べて多少改善されるが、大幅な向上は認められず、ケーシング内に設置する際に加えられる圧縮荷重により破壊されることがあった。

#### 【0014】

さらに、上記特許文献2に開示されたハニカム構造体は、炭化珪素等の耐火性粒子がガラス質物質により結合された構造であり、上記特許文献3や特許文献4に開示されたハニカム構造体よりも、耐火性粒子の結合点（ガラス質の酸化物）において内部応力を緩和させることができ、より圧縮強度が向上したものであった。

しかしながら、上記ガラス質の酸化物は、金属珪素よりも低温で結晶質に変化してしまうものであったため、再生処理等においてハニカム構造体が高温に加熱されると、ガラス質の酸化物が結晶化してハニカム構造体自体の強度が低下してしまい、流入してくる排気ガスの圧力により破壊されてしまうことがあった。

#### 【0015】

##### 【特許文献1】

特開平6-182228号公報

##### 【特許文献2】

特開2001-199777号公報

##### 【特許文献3】

特開2002-60279号公報

##### 【特許文献4】

特開2002-154876号公報

#### 【0016】

**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、これらの課題を解決するためになされたものであり、気孔率を高くしても優れた圧縮強度を有するとともに、高温に加熱された場合であっても余り強度が低下することのないハニカム構造体を提供することを目的とするものである。

**【0017】****【課題を解決するための手段】**

本発明のハニカム構造体は、多数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された多孔質セラミックからなるセラミックブロックを含んで構成されたハニカム構造体であって、

上記セラミックブロックは、耐火性粒子が非晶質シリコンで接合されてなることを特徴とする。

以下、本発明のハニカム構造体について説明する。

**【0018】****【発明の実施の形態】**

本発明は、多数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された多孔質セラミックからなるセラミックブロックを含んで構成されたハニカム構造体であって、

上記セラミックブロックは、耐火性粒子が非晶質シリコンで接合されてなることを特徴とするハニカム構造体である。

**【0019】**

本発明のハニカム構造体において、耐火性粒子を結合する非晶質シリコンは、その結晶性が低いものである。

具体的には、上記ハニカム構造体のX線回折におけるSiのピーク ( $2\theta = 28^\circ$  付近) の半値幅が  $1.0^\circ$  以上である。

**【0020】**

本発明者らの研究によると、耐火性粒子をシリコンで接合してなるハニカム構造体を高気孔率とした場合の圧縮強度は、上記シリコンの結晶性に大きく関係しており、上記シリコンの結晶性によって、高気孔率としたハニカム構造体の圧縮強度が大きく変動することを見出した。



即ち、ハニカム構造体のX線回折におけるSiのピーク ( $2\theta = 28^\circ$  付近) の半値幅が  $1.0^\circ$  以上となる程度に耐火性粒子を接合するシリコンの結晶性を低下させることにより、本発明のハニカム構造体は、高気孔率とした場合であっても、圧縮強度が優れたものとなると考えられる。

これは、通常、上記のように結晶性が低下した非晶質シリコンは、より結晶性の高い結晶質シリコン (X線回折におけるSiのピーク ( $2\theta = 28^\circ$  付近) の半値幅が  $1.0^\circ$  未満) に比べて優れた弾性を有しており、上記非晶質シリコンを用いてなる本発明のハニカム構造体は、耐火性粒子間の接合点 (非晶質シリコン) が優れた弾性を持つためであると考えられる。

その結果、例えば、高気孔率とした本発明のハニカム構造体を上述した筒状のケーシング内に設置する際、該ハニカム構造体に大きな圧縮荷重が加えられ、大きな内部応力が生じた場合であっても、上記非晶質シリコンが上記内部応力を好適に緩和し、本発明のハニカム構造体は、容易に破壊されることがなく、圧縮強度に優れたものとなる。

なお、上述した特許文献3や特許文献4に開示のハニカム構造体のX線回折におけるSiのピーク ( $2\theta = 28^\circ$  付近) の半値幅は、いずれも  $1.0^\circ$  未満であり、その結晶性がやや高く、この金属珪素の結晶性の高さに起因して、従来のハニカム構造体の圧縮強度が十分に高いものとならなかったと考えられる。

#### 【0021】

上記ハニカム構造体のX線回折におけるSiのピーク ( $2\theta = 28^\circ$  付近) の半値幅が  $1.0^\circ$  未満であると、非晶質シリコンの結晶性が高く、該非晶質シリコンを用いてなるハニカム構造体の圧縮強度が十分に高いものとならない。

なお、上記ハニカム構造体のX線回折におけるSiのピーク ( $2\theta = 28^\circ$  付近) の半値幅は、 $4.0^\circ$  以下であることが望ましい。

#### 【0022】

本発明のハニカム構造体は、多数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された多孔質セラミックからなるセラミックブロックを含んで構成されているが、上記セラミックブロックは、複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱状の多孔質セラミック部材がシール材層を介して複数個結束されることにより構成

されていてもよく（以下、上記ハニカム構造体を集合体型ハニカム構造体ともいう）、全体が一体として形成された多孔質セラミック部材から構成されていてもよい（以下、上記フィルタを一体型ハニカム構造体ともいう）。

#### 【0023】

上記集合体型ハニカム構造体の場合、壁部は、多孔質セラミック部材の貫通孔を隔てる隔壁と、多孔質セラミック部材の外壁及び多孔質セラミック部材間の接着材層として機能しているシール材層とから構成されており、上記一体型ハニカム構造体の場合、一種類の隔壁のみにより構成されている。

#### 【0024】

図1は、本発明のハニカム構造体の一例である集合体型ハニカム構造体の具体例を模式的に示した斜視図であり、図2（a）は、図1に示したハニカム構造体を構成する多孔質セラミック部材の一例を模式的に示した斜視図であり、（b）は、（a）に示した多孔質セラミック部材のA-A線断面図である。

#### 【0025】

図1及び図2に示したように、本発明のハニカム構造体10では、多孔質セラミック部材20がシール材層14を介して複数個結束されて円柱状のセラミックブロック15を構成し、このセラミックブロック15の周囲には、シール材層13が形成されている。

また、角柱状の多孔質セラミック部材20では、その長手方向に多数の貫通孔21が隔壁23を介して並設されている。

#### 【0026】

本発明のハニカム構造体10を排気ガス中のパーティキュレートを捕集するためのハニカムフィルタとして使用する場合、多孔質セラミック部材20は、図2（b）に示したように、貫通孔21の端部のいずれかが充填材22により充填されていることが望ましい。

即ち、本発明のハニカム構造体10のセラミックブロック15では、一方の端部で所定の貫通孔21が充填材22により充填され、セラミックブロック15の他方の端部では、充填材22により充填されていない貫通孔21が充填材22により充填されていることが望ましい。

**【0027】**

この場合、一の貫通孔21に流入した排気ガスは、必ず貫通孔21を隔てる隔壁23を通過した後、他の貫通孔21から流出されるようになっており、これらの貫通孔21同士を隔てる隔壁23を粒子捕集用フィルタとして機能させることができる。

**【0028】**

なお、セラミックブロック15の周囲に形成されたシール材層13は、本発明のハニカム構造体10を上記ハニカムフィルタとして使用した際に、セラミックブロック15の外周から排気ガスの漏れを防止するために形成されている。従って、本発明のハニカム構造体の用途によっては必ずしも必要でない。

**【0029】**

また、図3(a)は、本発明のハニカム構造体の別の一例である一体型ハニカム構造体の具体例を模式的に示した斜視図であり、(b)は、そのB-B線断面図である。

**【0030】**

図3(a)に示したように、本発明のハニカム構造体30は、多数の貫通孔31が壁部33を隔てて長手方向に並設された多孔質セラミックからなる円柱状のセラミックブロック35を構成している。

**【0031】**

また、本発明のハニカム構造体30を排気ガス中のパーティキュレートを捕集するためのハニカムフィルタとして使用する場合、セラミックブロック35は、図3(b)に示したように、貫通孔31の端部のいずれかが充填材32により充填されていることが望ましい。

即ち、本発明のハニカム構造体30のセラミックブロック35では、一方の端部で所定の貫通孔31が充填材32により充填され、セラミックブロック35の他方の端部では、充填材32により充填されていない貫通孔31が充填材32により充填されていることが望ましい。

**【0032】**

この場合、一の貫通孔31に流入した排気ガスは、必ず貫通孔31を隔てる壁部

33を通過した後、他の貫通孔31から流出されるようになっており、これらの貫通孔31同士を隔てる壁部33を粒子捕集用フィルタとして機能させることができる。

また、図3には示していないが、セラミックブロック35の周囲には、図1に示したハニカム構造体10と同様に、シール材層が形成されていてもよい。

#### 【0033】

本発明のハニカム構造体において、セラミックブロックは、耐火性粒子が非晶質シリコンで接合されてなる。

#### 【0034】

上記耐火性粒子としては特に限定されず、例えば、コージェライト、アルミナ、シリカ、ムライト、ジルコニア、イットリア等の酸化物セラミック、炭化珪素、炭化ジルコニウム、炭化チタン、炭化タンタル、炭化タンゲステン等の炭化物セラミック、窒化アルミニウム、窒化珪素、窒化ホウ素、窒化チタン等の窒化物セラミック等が挙げられる。

#### 【0035】

本発明のハニカム構造体が図1に示したような集合体型ハニカム構造体である場合、上記耐火性粒子の中では、耐熱性が大きく、機械的特性及び化学的安定性に優れるとともに、熱伝導率も大きい炭化珪素が望ましい。また、本発明のハニカム構造体が図3に示したような一体型ハニカム構造体である場合、コージェライト等の酸化物セラミックが使用される。安価に製造することができるとともに、比較的熱膨張係数が小さく、例えば、本発明のハニカム構造体を上記ハニカムフィルタとして使用している途中に破壊されることがなく、また、酸化されることもないからである。

#### 【0036】

本発明のハニカム構造体の圧縮強度は、上記非晶質シリコンの結晶性及び使用する耐火性粒子の種類等により決定されるが、その下限は、 $0.1\text{ N/mm}^2$ であることが望ましい。圧縮強度が $0.1\text{ N/mm}^2$ 未満であると、ハニカム構造体に比較的小さな圧縮荷重が加えられることで、容易にクラックが発生してしまうことがある。上記圧縮強度の望ましい上限は、 $60\text{ N/mm}^2$ であり、より望ま

しい下限は、 $0.5 \text{ N/mm}^2$ 、より望ましい上限は、 $30 \text{ N/mm}^2$ である。

#### 【0037】

図1や図3に示した本発明のハニカム構造体では、セラミックブロックの形状は円柱状であるが、本発明において、セラミックブロックは、柱状であれば円柱状に限定されることはなく、例えば、楕円柱状や角柱状等任意の形状のものであってもよい。

#### 【0038】

本発明のハニカム構造体を構成するセラミックブロックの気孔率の下限は、50%であることが望ましい。気孔率が50%未満であると、非晶質シリコンにより耐火性粒子が接合された接合点の量が多くなり、非晶質シリコンの結晶性を上述した程度に低くしなくても、上記接合点の多さによりハニカム構造体の圧縮強度が高くなるため、そもそもハニカム構造体の圧縮強度の低下という問題が生じにくい。

一方、本発明のハニカム構造体の気孔率の上限は、80%であることが望ましい。気孔率が80%を超えると、非晶質シリコンにより耐火性粒子が接合された接合点の量が少なくなりすぎ、この接合点の少なさに起因してハニカム構造体の強度が低下し、容易に破壊されることがある。

なお、上記気孔率は、例えば、水銀圧入法、アルキメデス法及び走査型電子顕微鏡 (SEM) による測定等、従来公知の方法により測定することができる。

#### 【0039】

また、上記セラミックブロックの平均気孔径は $5 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが望ましい。平均気孔径が $5 \mu\text{m}$ 未満であると、本発明のハニカム構造体を上記ハニカムフィルタとして使用する場合、パーティキュレートが容易に目詰まりを起こすことがある。一方、平均気孔径が $100 \mu\text{m}$ を超えると、パーティキュレートが気孔を通り抜けてしまい、該パーティキュレートを捕集することができず、フィルタとして機能することができないことがある。

#### 【0040】

このようなセラミックブロックを製造する際に使用する耐火性粒子の粒径としては特に限定されないが、後の焼成工程で収縮が少ないものが望ましく、例えば、

0. 3 ~ 50  $\mu\text{m}$ 程度の平均粒径を有するものが望ましい。上記粒径の耐火性粒子粉末を用いることで、上述した気孔率及び平均気孔径の多孔質セラミックからなるセラミックブロックを製造することができるからである。

#### 【0041】

本発明のハニカム構造体において、セラミックブロックの貫通孔のいずれか一方の端部に充填材が充填されている場合、上記充填材は、多孔質セラミックからなるものであることが望ましい。

本発明のハニカム構造体において、上記充填材が充填されたセラミックブロックは、多孔質セラミックからなるものであるため、上記充填材を上記セラミックブロックと同じ多孔質セラミックとすることで、両者の接着強度を高くすることができるとともに、充填材の気孔率を上述したセラミックブロックと同様に調整することで、上記セラミックブロックの熱膨張率と充填材の熱膨張率との整合を図ることができ、製造時や使用時の熱応力によって充填材と壁部との間に隙間が生じたり、充填材や充填材に接触する部分の壁部にクラックが発生したりすることを防止することができる。

#### 【0042】

上記充填材が多孔質セラミックからなる場合、その材料としては特に限定されず、例えば、上述したセラミックブロックを構成する耐火性粒子及び非晶質シリコンと同様の材料が挙げられる。

#### 【0043】

本発明のハニカム構造体が図1に示した集合体型ハニカム構造体である場合、シール材層13、14は、多孔質セラミック部材20間、及び、セラミックブロック15の外周に形成されている。そして、多孔質セラミック部材20間に形成されたシール材層14は、複数の多孔質セラミック部材20同士を結束する接着剤として機能し、一方、セラミックブロック15の外周に形成されたシール材層13は、本発明のハニカム構造体を上記ハニカムフィルタとして使用する場合、本発明のハニカム構造体10を内燃機関の排気通路に設置した際、セラミックブロック15の外周から排気ガスが漏れ出すことを防止するための封止材として機能する。

**【0044】**

上記シール材層を構成する材料としては特に限定されず、例えば、無機バインダー、有機バインダー、無機繊維及び無機粒子からなるもの等が挙げられる。

なお、上述した通り、本発明のハニカム構造体において、シール材層は、多孔質セラミック部材間、及び、セラミックブロックの外周に形成されているが、これらのシール材層は、同じ材料からなるものであってもよく、異なる材料からなるものであってもよい。さらに、上記シール材層が同じ材料からなるものである場合、その材料の配合比は同じものであってもよく、異なるものであってもよい。

**【0045】**

上記無機バインダーとしては、例えば、シリカゾル、アルミナゾル等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機バインダーのなかでは、シリカゾルが望ましい。

**【0046】**

上記有機バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記有機バインダーのなかでは、カルボキシメチルセルロースが望ましい。

**【0047】**

上記無機繊維としては、例えば、シリカーアルミナ、ムライト、アルミナ、シリカ等のセラミックファイバー等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機繊維のなかでは、シリカーアルミナファイバーが望ましい。

**【0048】**

上記無機粒子としては、例えば、炭化物、窒化物等を挙げることができ、具体的には、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素等からなる無機粉末又はウイスキー等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機粒子のなかでは、熱伝導性に優れる炭化珪素が望ましい。

**【0049】**

シール材層14は、緻密体からなるものであってもよく、本発明のハニカム構造

体を上記ハニカムフィルタとして使用する場合、その内部への排気ガスの流入が可能のように、多孔質体であってもよいが、シール材層 13 は、緻密体からなるものであることが望ましい。シール材層 13 は、本発明のハニカム構造体 10 を内燃機関の排気通路に設置した際、セラミックブロック 15 の外周から排気ガスが漏れ出すことを防止する目的で形成されているからである。

#### 【0050】

このような本発明のハニカム構造体は、図 1～3 を用いて説明したように、該ハニカム構造体を構成するセラミックブロックのいずれか一方の端部における所定の貫通孔に充填材が充填されていると、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排気ガス中のパティキュレートを捕集する排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして好適に用いることができる。

また、本発明のハニカム構造体を上記排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして使用する場合、セラミックブロックの壁部には、ハニカムフィルタに再生処理を施す際、パティキュレートの燃焼を促進するための Pt 等の触媒を担持させてもよい。

#### 【0051】

また、例えば、本発明のハニカム構造体のセラミックブロックに Pt、Rh、Pd 等の貴金属又はこれらの合金等の触媒を担持させることで、本発明のハニカム構造体を内燃機関等の熱機関やボイラー等の燃焼装置等から排出される排気ガス中の HC、CO 及び NO<sub>x</sub> 等の浄化や、液体燃料又は気体燃料の改質等を行う触媒担体として使用することができる。

なお、本発明のハニカム構造体を上記触媒担体として使用する場合、上記充填材は必ずしも必要でない。

#### 【0052】

以上、説明した通り、本発明のハニカム構造体は、セラミックブロックを含んで構成されており、該セラミックブロックは、耐火性粒子が非晶質シリコンで接合されてなる。

上記非晶質シリコンは、その結晶性が低いものであり、具体的には、X線回折における Si のピーク ( $2\theta = 28^\circ$  付近) の半値幅が  $1.0^\circ$  以上であるため、



このような非晶質シリコンを用いてなる本発明のハニカム構造体は、その気孔率を高くした場合であっても、圧縮強度が優れたものとなる。その結果、本発明のハニカム構造体に大きな圧縮荷重が加えられ、その内部に大きな内部応力が作用した場合であっても、上記耐火性粒子間の接合点（非晶性シリコン）において上記内部応力を好適に緩和することができ、容易にクラックが発生することがなく耐久性に優れたものとなる。

#### 【0053】

次に、本発明のハニカム構造体の製造方法の一例として、セラミックブロックの所定の貫通孔に充填材が充填されたハニカム構造体を製造する場合について説明する。

#### 【0054】

本発明のハニカム構造体の構造が図3に示したような、その全体が一体として形成された一体型ハニカム構造体である場合、まず、上述したような耐火性粒子と非晶質シリコンとを主成分とする原料ペーストを用いて押出成形を行い、図3に示したハニカム構造体30と略同形状のセラミック成形体を作製する。

#### 【0055】

上記原料ペーストは、製造後のセラミックブロックの気孔率が50～80%となるものであることが望ましく、例えば、耐火性粒子粉末と非晶質シリコン粉末とからなる混合粉末にバインダー及び分散媒液を加えたものが挙げられる。

#### 【0056】

上記非晶質シリコン粉末を製造する方法としては特に限定されず、公知の方法により非晶質シリコンからなる薄膜を製造し、その後、上記薄膜を細かく碎く方法が挙げられる。

上記非晶質シリコンからなる薄膜を製造する方法としては、例えば、 $\text{SiH}_4$ を原料としたプラズマCVD法、光CVD法、ECR-CVD (electro-cyclotron resonance plasma-enhanced chemical vapor deposition: 電子サイクロトロンプラズマ共鳴堆積) 法等の化学蒸着法が挙げられる。

#### 【0057】

このような非晶質シリコン粉末は、後述する脱脂処理後の焼成処理中に溶けて耐

火性粒子の表面を濡らし、耐火性粒子同士を接合する接合材としての役割を担う。このような非晶質シリコン粉末の配合量は、耐火性粒子粉末の粒径や形状等によって適宜変わるものであるが、上記混合粉末100重量部に対して、5～50重量部であることが望ましい。5重量部未満であると、非晶質シリコン粉末の配合量が少なすぎ、耐火性粒子同士を接合する接合材として十分に機能することができず、得られるハニカム構造体（セラミックブロック）の強度が不十分となることがある。一方、50重量部を超えると、得られるハニカム構造体が緻密化しすぎ、気孔率が低くなり、上述した本発明の効果を十分に享受することができなくなることがある。また、例えば、本発明のハニカム構造体を上記ハニカムフィルタとして使用する場合、パティキュレート捕集中の圧損がすぐに高くなり、フィルタとして十分に機能することができなくなるおそれがある。

#### 【0058】

上記バインダーとしては特に限定されず、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。

上記バインダーの配合量は、通常、耐火性粒子粉末100重量部に対して、1～10重量部程度が望ましい。

#### 【0059】

上記分散媒液としては特に限定されず、例えば、ベンゼン等の有機溶媒；メタノール等のアルコール、水等が挙げられる。

上記分散媒液は、原料ペーストの粘度が一定範囲内となるように、適量配合される。

#### 【0060】

これら混合粉末、バインダー及び分散媒液は、アトライター等で混合し、ニーダー等で十分に混練して原料ペーストとした後、該原料ペーストを押出成形して上記セラミック成形体を作製する。

#### 【0061】

また、上記原料ペーストには、必要に応じて成形助剤を添加してもよい。

上記成形助剤としては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、デキスト

リン、脂肪酸石鹼、ポリアルコール等が挙げられる。

#### 【0062】

さらに、上記原料ペーストには、必要に応じて酸化物系セラミックを成分とする微小中空球体であるバルーンや、球状アクリル粒子、グラファイト等の造孔剤を添加してもよい。

上記バルーンとしては特に限定されず、例えば、アルミナバルーン、ガラスマイクロバルーン、シラスバルーン、フライアッシュバルーン（FAバルーン）及びムライトバルーン等が挙げられる。これらのなかでは、フライアッシュバルーンが望ましい。

#### 【0063】

そして、上記セラミック成形体を、マイクロ波乾燥機、熱風乾燥機、誘電乾燥機、減圧乾燥機、真空乾燥機及び凍結乾燥機等を用いて乾燥させてセラミック乾燥体とした後、所定の貫通孔に充填材となる充填材ペーストを充填し、上記貫通孔に目封じする封口処理を施す。

#### 【0064】

図4（a）は、上記封口処理を行う際に使用する封口装置の一例を模式的に示した断面図であり、（b）は、その一部を示す部分拡大断面図である。

図4に示したように、上記封口処理で用いる封口装置100は、所定のパターンに開口部111aが形成されたマスク111が側面に設置され、その内部が充填材ペースト120で満たされた二組の密閉式の充填材吐出槽110が、マスク111が形成された側面同士を向かい合うように配設されている。

#### 【0065】

このような封口装置100を用いて上記セラミック乾燥体の封口処理を行うには、まず、セラミック乾燥体40の端面40aと、充填材吐出槽110の側面に形成されたマスク111とが当接するようにセラミック乾燥体40を充填材吐出槽110の間に固定する。

このとき、マスク111の開口部111aとセラミック乾燥体40の貫通孔42とは、ちょうど対向する位置関係となっている。

#### 【0066】

続いて、充填材吐出槽 110 に、例えば、モノポンプ等のポンプを用いて一定の圧力を加えて、充填材ペースト 120 をマスク 111 の開口部 111a より吐出させ、セラミック乾燥体 40 の貫通孔 42 の端部に充填材ペースト 120 を侵入させることで、セラミック乾燥体 40 の所定の貫通孔 42 に、充填材となる充填材ペースト 120 を充填することができる。

なお、上記封口処理で使用する封口装置は、上述したような封口装置 100 に限定されることはなく、例えば、その内部に攪拌片が配設された開放式の充填材吐出槽を備え、上記攪拌片を上下方向に移動させることにより、上記充填材吐出槽に満たされた充填材ペーストを流動させ、該充填材ペーストの充填を行う方式であつてもよい。

#### 【0067】

上記充填材ペーストとしては特に限定されず、例えば、上記原料ペーストと同様のものを用いることができるが、上記原料ペーストで用いた混合粉末に潤滑剤、溶剤、分散剤及びバインダーを添加したものであることが望ましい。上記封口処理の途中で充填材ペースト中の耐火性粒子が沈降することを防止することができるからである。

#### 【0068】

次に、上記充填材ペーストが充填されたセラミック乾燥体を 150～700℃程度に加熱して、上記セラミック乾燥体に含まれるバインダーを除去し、セラミック脱脂体とする脱脂処理を施す。

上記脱脂処理は、上記非晶質シリコンが溶融する温度よりも低い温度にて実施することが望ましく、また、その脱脂雰囲気は、酸化性雰囲気であつてもよく、窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気であつてもよい。なお、上記脱脂雰囲気は、使用するバインダーの量や耐火性粒子の種類等を考慮して適宜最適な雰囲気が選択される。

#### 【0069】

次に、上記セラミック脱脂体を 900～1100℃程度に加熱し、非晶質シリコン粉末を軟化（溶融）させ、耐火性粒子が非晶質シリコンで接合され、多孔質セラミックからなり、その全体が一体として形成された本発明のハニカム構造体（

セラミックブロック)を製造することができる。

なお、このようにして製造したハニカム構造体のX線回折におけるSiのピーク( $2\theta = 28^\circ$  付近)の半値幅は、 $1.0^\circ$  以上となり、その結晶性が低いものとなる。

#### 【0070】

上記製造した本発明のハニカム構造体は、セラミックブロックの所定の貫通孔に充填材が充填された構造であり、上述したハニカムフィルタとして好適に用いることができる。また、この場合、上記セラミックブロックの壁部には、ハニカムフィルタに再生処理を施す際、パーティキュレートの燃焼を促進するためのPt等の触媒を担持させてもよい。

なお、本発明のハニカム構造体を内燃機関等の熱機関やボイラー等の燃焼装置等から排出される排気ガス中のHC、CO及びNO<sub>x</sub>等の浄化や、液体燃料又は気体燃料の改質等を行う触媒担体として使用する場合、上記セラミックブロックの壁部にPt、Rh、Pd等の貴金属又はこれらの合金等の触媒を担持させればよい。この場合、上述した充填材を充填する封口処理は必ずしも必要でない。

#### 【0071】

本発明のハニカム構造体の構造が、図1に示したような、多孔質セラミック部材がシール材層を介して複数個結束されて構成された集合体型ハニカム構造体である場合、まず、上述した耐火性粒子と非晶質シリコンとを主成分とする原料ペーストを用いて押出成形を行い、図2に示した多孔質セラミック部材20のような形状の生成形体を作製する。

#### 【0072】

なお、上記原料ペーストは、上述した一体型ハニカム構造体において説明した原料ペーストと同様のものを挙げることができる。

#### 【0073】

次に、上記生成形体を、マイクロ波乾燥機等を用いて乾燥させて乾燥体とした後、該乾燥体の所定の貫通孔に充填材となる充填材ペーストを充填し、上記貫通孔を目封じする封口処理を施す。

なお、上記充填材ペーストは、上述した一体型ハニカム構造体において説明した

充填材ペーストと同様のものを挙げることができ、上記封口処理は、充填材ペーストを充填する対象が異なるほかは、上述した一体型ハニカム構造体の場合と同様の方法を挙げることができる。

#### 【0074】

次に、上記封口処理を経た乾燥体に上述した一体型ハニカム構造体と同様の条件で脱脂処理を施してセラミック脱脂体を製造し、さらに、上記一体型ハニカム構造体と同様の条件で加熱し、焼成を行うことにより、複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された多孔質セラミック部材を製造することができる。

#### 【0075】

次に、図5に示したように、多孔質セラミック部材20が斜めに傾斜した状態で積み上げることができるように、上部の断面がV字形状に構成された台50の上に、多孔質セラミック部材20を傾斜した状態で載置した後、上側を向いた2つの側面20a、20bに、シール材層14となるシール材ペーストを均一な厚さで塗布してシール材ペースト層51を形成し、このシール材ペースト層51の上に、順次他の多孔質セラミック部材20を積層する工程を繰り返し、所定の大きさの角柱状の多孔質セラミック部材20の積層体を作製する。

なお、上記シール材ペーストを構成する材料としては、上述した本発明のハニカム構造体において説明した通りであるのでここではその説明を省略する。

#### 【0076】

次に、この多孔質セラミック部材20の積層体を加熱してシール材ペースト層51を乾燥、固化させてシール材層14とし、その後、例えば、ダイヤモンドカッター等を用いて、その外周部を図1に示したような形状に切削することで、セラミックブロック15を作製する。

#### 【0077】

そして、セラミックブロック15の外周に上記シール材ペーストを用いてシール材層13を形成することで、多孔質セラミック部材がシール材層を介して複数個結束されて構成された本発明のハニカム構造体を製造することができる。

#### 【0078】

上記製造した本発明のハニカム構造体は、セラミックブロック（多孔質セラミッ

ク部材)の所定の貫通孔に充填材が充填されたものであり、上述したハニカムフィルタとして好適に用いることができる。また、この場合、上記セラミックブロックの壁部(多孔質セラミック部材の隔壁)には、ハニカムフィルタに再生処理を施す際、パティキュレートの燃焼を促進するためのPt等の触媒を担持させてもよい。

なお、本発明のハニカム構造体を内燃機関等の熱機関やボイラー等の燃焼装置等から排出される排気ガス中のHC、CO及びNO<sub>x</sub>等の浄化や、液体燃料又は気体燃料の改質等を行う触媒担体として使用する場合、上記セラミックブロックの壁部にPt、Rh、Pd等の貴金属又はこれらの合金等の触媒を担持させればよい。この場合、上述した充填材を充填する封口処理は必ずしも必要でない。

#### 【0079】

本発明のハニカム構造体を上述したハニカムフィルタとして使用する場合、図6に示した車両の排気ガス浄化装置に設置することが望ましい。

図6は、本発明のハニカム構造体(ハニカムフィルタ)が設置された車両の排気ガス浄化装置の一例を模式的に示した断面図である。

#### 【0080】

図6に示したように、排気ガス浄化装置600は、主に、本発明に係るハニカムフィルタ60、ハニカムフィルタ60の外方を覆うケーシング630、及び、ハニカムフィルタ60とケーシング630との間に配置された保持シール材620から構成されており、ケーシング630の排気ガスが導入される側の端部には、エンジン等の内燃機関に連結された導入管640が接続されており、ケーシング630の他端部には、外部に連結された排出管650が接続されている。なお、図6中、矢印は排気ガスの流れを示している。

また、図6において、ハニカムフィルタ60の構造は、図1に示したハニカム構造体10と同様であってもよく、図3に示したハニカム構造体30と同様であってもよい。

さらに、ハニカムフィルタ60の壁部には、パティキュレートの燃焼を促進するためのPt等の触媒が、図示しないγアルミナ等からなる触媒サポート材を介して担持されている。

**【0081】**

このような構成からなる排気ガス浄化装置600では、エンジン等の内燃機関から排出された排気ガスは、導入管640を通過してケーシング630内に導入され、ハニカムフィルタ60の貫通孔から壁部（隔壁）を通過してこの壁部（隔壁）でパティキュレートが捕集されて浄化された後、排出管650を通過して外部へ排出されることとなる。

**【0082】**

また、ハニカムフィルタ60の壁部（隔壁）で捕集したパティキュレートを燃焼除去する再生処理は、上記壁部に担持させた触媒を用いて連続的に、又は、ある程度堆積させた後に定期的に行われる。

なお、上記再生処理では、排気ガスの流入側にヒータ等の加熱手段を設け、該加熱手段を用いて加熱されたガスをハニカムフィルタ60の貫通孔の内部へ流入させることで、ハニカムフィルタ60を加熱し、壁部（隔壁）に堆積したパティキュレートを燃焼除去させてもよい。

また、ポストインジェクション方式を用いてパティキュレートを燃焼除去してもよい。

**【0083】**

このような排気ガス浄化装置600において、本発明に係るハニカムフィルタ60は、その外周に保持シール材620が巻き付けられた状態でケーシング630の内部に押し込むようにして設置される。この際、本発明に係るハニカムフィルタ60には、相当な圧縮荷重がかかり、その内部に大きな内部応力が生じるが、上述した通り、本発明に係るハニカムフィルタ60は、圧縮強度に優れたものであるため、クラック等が発生することなく、ケーシング630内に設置することができる。

**【0084】****【実施例】**

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

**【0085】**



## 実施例 1

(1) まず、シラン ( $\text{SiH}_4$ ) を用いた化学蒸着法 (プラズマ CVD 法) により非晶質シリコンの薄膜を作製し、該薄膜を細かく砕くことにより平均粒径  $5\ \mu\text{m}$  の非晶質シリコン粉末を得た。

上記非晶質シリコン粉末 20 重量%と平均粒径  $30\ \mu\text{m}$  の  $\alpha$  型炭化珪素粉末 80 重量%とを湿式混合し、得られた混合粉末 100 重量部に対して、有機バインダー (メチルセルローズ) を 6 重量部、界面活性剤 (オレイン酸) を 2.5 重量部、水を 24 重量部加えて混練して原料ペーストを調製した。

### 【0086】

次に、上記原料ペーストを押出成形機に充填し、押出速度  $10\ \text{cm}/\text{分}$  にて図 3 に示した多孔質セラミック部材 30 と略同形状の生成形体を作製した。

### 【0087】

次に、マイクロ波乾燥機を用いて上記生成形体を乾燥させ、セラミック乾燥体とした後、上記生成形体と同様の組成の充填材ペーストを所定の貫通孔に充填した後、再び乾燥機を用いて乾燥させた後、酸化雰囲気下  $550^\circ\text{C}$  で 3 時間脱脂してセラミック脱脂体を得た。

### 【0088】

次に、上記セラミック脱脂体をアルゴン雰囲気下  $1000^\circ\text{C}$ 、2 時間の条件で加熱し、非晶質シリコンを溶融させて炭化珪素粒子を非晶質シリコンで接合させて、その大きさが  $34.3\ \text{mm} \times 34.3\ \text{mm} \times 25.4\ \text{mm}$  の多孔質セラミック部材を製造した。

### 【0089】

(2) 繊維長  $0.2\ \text{mm}$  のアルミナファイバー 30 重量%、平均粒径  $0.6\ \mu\text{m}$  の炭化珪素粒子 21 重量%、シリカゾル 15 重量%、カルボキシメチルセルローズ 5.6 重量%、及び、水 28.4 重量%を含む耐熱性のシール材ペーストを用いて上記多孔質セラミック部材を、図 5 を用いて説明した方法により多数結束させ、続いて、ダイヤモンドカッターを用いて切断することにより、直径が  $165\ \text{mm}$  で、気孔率が 60%、平均気孔径が  $20\ \mu\text{m}$  の円柱形状のセラミックブロックを作製した。

このとき、上記多孔質セラミック部材を結束するシール材層の厚さが0.1mmとなるように調整した。

#### 【0090】

次に、無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー（ショット含有率：3%、繊維長：0.1～100mm）23.3重量%、無機粒子として平均粒径0.3 $\mu$ mの炭化珪素粉末30.2重量%、無機バインダーとしてシリカゾル（ゾル中のSiO<sub>2</sub>の含有率：30重量%）7重量%、有機バインダーとしてカルボキシメチルセルロース0.5重量%及び水39重量%を混合、混練してシール材ペーストを調製した。

#### 【0091】

次に、上記シール材ペーストを用いて、上記セラミックブロックの外周部に厚さ1.0mmのシール材ペースト層を形成した。そして、このシール材ペースト層を120℃で乾燥して、円柱形状で排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能するハニカム構造体を製造した。

#### 【0092】

##### 実施例2

（1）炭化珪素粒子を非晶質シリコンで接合させた際の焼成条件を1000℃、1時間としたほかは、実施例1の（1）と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

#### 【0093】

（2）上記（1）で製造した多孔質セラミック部材を用いたほかは、実施例1の（2）と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能するハニカム構造体を製造した。

#### 【0094】

##### 実施例3

（1）炭化珪素粒子を非晶質シリコンで接合させた後の焼成条件を1000℃、30分としたほかは、実施例1の（1）と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

#### 【0095】

(2) 上記(1)で製造した多孔質セラミック部材を用いたほかは、実施例1の(2)と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能するハニカム構造体を製造した。

#### 【0096】

##### 実施例4

(1) 炭化珪素粒子を非晶質シリコンで接合させた後の焼成条件を950℃、30分としたほかは、実施例1の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

#### 【0097】

(2) 上記(1)で製造した多孔質セラミック部材を用いたほかは、実施例1の(2)と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能するハニカム構造体を製造した。

#### 【0098】

##### 比較例1

(1) 炭化珪素粒子を非晶質シリコンで接合させた後の焼成条件を1500℃、2時間としたほかは、実施例1の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

#### 【0099】

(2) 上記(1)で製造した多孔質セラミック部材を用いたほかは、実施例1の(2)と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能するハニカム構造体を製造した。

#### 【0100】

##### 比較例2

(1) 非晶質シリコン粉末に代えて、シリカゾル(ゾル中のSiO<sub>2</sub>含有率:30重量%)を用いたほかは、実施例1の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

#### 【0101】

(2) 上記(1)で製造した多孔質セラミック部材を用いたほかは、実施例1の(2)と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能するハニカム構

造体を製造した。

#### 【0102】

##### 実施例 5

(1) まず、シラン ( $\text{SiH}_4$ ) を用いた化学蒸着法 (プラズマ CVD 法) により非晶質シリコンの薄膜を作製し、該薄膜を細かく砕くことにより平均粒径  $30\ \mu\text{m}$  の非晶質シリコン粉末を得た。

上記非晶質シリコン粉末 20 重量%と平均粒径  $10\ \mu\text{m}$  の  $\alpha$  型炭化珪素粉末 80 重量%とを湿式混合し、得られた混合粉末 100 重量部に対して、有機バインダー (メチルセルロース) を 6 重量部、界面活性剤 (オレイン酸) を 2.5 重量部、水を 24 重量部加えて混練して原料ペーストを調製した。

#### 【0103】

次に、上記原料ペーストを用いたほかは、実施例 1 と同様にして生成形体を作製した後、セラミック脱脂体を作製し、多孔質セラミック部材を製造した。

#### 【0104】

(2) 次に、実施例 1 の (2) と同様にして円柱状のセラミックブロックを作製した後、円柱形状で排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能するハニカム構造体を製造した。

本実施例 5 に係るセラミックブロックの気孔率は、50%であり、平均気孔径は、 $10\ \mu\text{m}$ であった。

#### 【0105】

##### 実施例 6

(1) 炭化珪素粒子を非晶質シリコンで接合させた際の焼成条件を  $1000^\circ\text{C}$ 、1 時間としたほかは、実施例 5 の (1) と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

#### 【0106】

(2) 上記 (1) で製造した多孔質セラミック部材を用いたほかは、実施例 5 の (2) と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能するハニカム構造体を製造した。

#### 【0107】

## 実施例 7

(1) 炭化珪素粒子を非晶質シリコンで接合させた後の焼成条件を 1000℃、30分としたほかは、実施例 5 の (1) と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

## 【0108】

(2) 上記 (1) で製造した多孔質セラミック部材を用いたほかは、実施例 5 の (2) と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能するハニカム構造体を製造した。

## 【0109】

## 実施例 8

(1) 炭化珪素粒子を非晶質シリコンで接合させた後の焼成条件を 950℃、30分としたほかは、実施例 5 の (1) と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

## 【0110】

(2) 上記 (1) で製造した多孔質セラミック部材を用いたほかは、実施例 5 の (2) と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能するハニカム構造体を製造した。

## 【0111】

## 比較例 3

(1) 炭化珪素粒子を非晶質シリコンで接合させた後の焼成条件を 1500℃、2時間としたほかは、実施例 5 の (1) と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

## 【0112】

(2) 上記 (1) で製造した多孔質セラミック部材を用いたほかは、実施例 5 の (2) と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能するハニカム構造体を製造した。

## 【0113】

## 比較例 4

(1) 非晶質シリコン粉末に代えて、シリカゾル (ゾル中の SiO<sub>2</sub> 含有率: 4

0重量%)を用いたほかは、実施例5の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

#### 【0114】

(2) 上記(1)で製造した多孔質セラミック部材を用いたほかは、実施例5の(2)と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能するハニカム構造体を製造した。

#### 【0115】

炭化珪素粒子を接合する非晶質シリコン等の結晶性の評価

実施例1～8及び比較例1～4に係るハニカム構造体のX線回折におけるSiのピーク( $2\theta = 28^\circ$  付近)の半値幅を測定した。

なお、比較例2、4に係るハニカム構造体においては、X線回折におけるシリカ( $\text{SiO}_2$ )のピーク( $2\theta = 22^\circ$  付近)の半値幅を測定した。

その結果を下記の表1に示した。

#### 【0116】

圧縮強度の評価(1)

実施例1～8及び比較例1～4に係るハニカム構造体の初期の圧縮強度として、製造直後の各実施例及び比較例に係るハニカム構造体のアイソスタティック強度を測定した。

なお、上記アイソスタティック強度とは、各実施例及び比較例に係るハニカム構造体を冷間静水圧加圧装置(CIP)を用いて加圧し、破壊されるまでの強度をいう。

その結果を下記の表1に示した。

#### 【0117】

圧縮強度の評価(2)

実施例1～8及び比較例1～4に係るハニカム構造体を電気炉にて800℃、1000時間の条件で熱処理した後、アイソスタティック強度を測定した。

その結果を下記の表1に示した。

#### 【0118】

【表1】

	焼成温度 (°C)	加熱時間 (時間)	半値幅	アイソスタティック強度(N/mm <sup>2</sup> )	
				初期	熱処理後
実施例1	1000	2	1.0°	10.0	9.0
実施例2	1000	1	2.0°	12.0	10.0
実施例3	1000	0.5	3.0°	14.0	12.0
実施例4	950	0.5	4.0°	15.0	12.0
実施例5	1000	2	1.0°	12.0	10.0
実施例6	1000	1	2.0°	15.0	12.0
実施例7	1000	0.5	3.0°	18.0	14.0
実施例8	950	0.5	4.0°	20.0	15.0
比較例1	1500	2	0.8°	6.0	5.5
比較例2	1000	2	2.0°	12.0	6.0
比較例3	1500	2	0.8°	8.0	6.0
比較例4	1000	2	2.0°	15.0	8.0

## 【0119】

表1に示した結果より明らかなように、実施例に係るハニカム構造体のX線回折におけるSiのピーク( $2\theta = 28^\circ$ 付近)の半値幅は、 $1.0 \sim 4.0^\circ$ であり、いずれも $1.0^\circ$ 以上となっており、結晶性が低いものであった。

なお、図7に実施例1に係るハニカム構造体のX線回折のグラフを示すが、図7に示したように、実施例1に係るハニカム構造体のX線回折におけるSiのピーク( $2\theta = 28^\circ$ 付近)の半値幅が $1.0^\circ$ であることが判る。

## 【0120】

一方、比較例1及び3に係るハニカム構造体のX線回折におけるSiのピーク( $2\theta = 28^\circ$ 付近)の半値幅は、 $0.8^\circ$ であり、いずれも $1.0^\circ$ 未満であり、結晶性がやや高いものであった。

また、比較例2及び4に係るハニカム構造体のX線回折におけるSiO<sub>2</sub>のピーク( $2\theta = 22^\circ$ 付近)の半値幅は、 $2.0^\circ$ であった。

## 【0121】

また、圧縮強度の評価(1)の結果より、実施例及び比較例2、4に係るハニカム構造体の初期のアイソスタティック強度は、 $10.0 \sim 20.0 \text{ N/mm}^2$ であり、いずれも $10.0 \text{ N/mm}^2$ を超えるものであった。

一方、比較例1、3に係るハニカム構造体の初期のアイソスタティック強度は、

それぞれ  $6.0 \text{ N/mm}^2$ 、 $8.0 \text{ N/mm}^2$  であり、いずれも  $10.0 \text{ N/mm}^2$  未満であった。

#### 【0122】

また、圧縮強度の評価 (2) の結果より、実施例に係るハニカム構造体の熱処理後のアイソスタティック強度は、 $9.0 \sim 15.0 \text{ N/mm}^2$  であり、いずれも初期のアイソスタティック強度の 75% 以上を保っていた。

一方、比較例に係るハニカム構造体の熱処理後のアイソスタティック強度は、 $5.5 \sim 8.0 \text{ N/mm}^2$  であり、実施例に係るハニカム構造体のアイソスタティック強度よりも低いものであった。

特に、比較例 2、4 に係るハニカム構造体の熱処理後のアイソスタティック強度は、それぞれ  $6.0 \text{ N/mm}^2$ 、 $8.0 \text{ N/mm}^2$  であり、初期のアイソスタティック強度の 50% 及び 53% にまで大きく低下していた。

#### 【0123】

上記圧縮強度の評価 (1) 及び (2) の結果より、X線回折における Si のピーク ( $2\theta = 28^\circ$  付近) の半値幅が  $1.0^\circ$  以上である実施例に係るハニカム構造体は、炭化珪素粒子を接合する非晶質シリコンの結晶性が低く、優れた圧縮強度を有しており、熱処理後も圧縮強度は余り低下しないものであった。

一方、X線回折における Si のピーク ( $2\theta = 28^\circ$  付近) の半値幅が  $1.0^\circ$  未満である比較例 1、3 に係るハニカム構造体は、炭化珪素粒子を接合するシリコンの結晶性が高く圧縮強度が劣るものであった。

また、炭化珪素粒子をシリカで接合してなる比較例 2、4 に係るハニカム構造体は、X線回折における  $\text{SiO}_2$  のピーク ( $2\theta = 22^\circ$  付近) の半値幅が  $2.0^\circ$  であり、その結晶性が低く、初期の圧縮強度は優れたものとなっているが、熱処理を施すことで、上記シリカの結晶性が高くなり、熱処理後の圧縮強度が低下してしまうものであった。

#### 【0124】

##### 【発明の効果】

本発明のハニカム構造体は、セラミックブロックを含んで構成されており、該セラミックブロックは、耐火性粒子が非晶質シリコンで接合されてなる。



上記非晶質シリコンは、その結晶性が低いものであり、具体的には、X線回折におけるSiのピーク ( $2\theta = 28^\circ$  付近) の半値幅が  $1.0^\circ$  以上であるため、このような結晶質シリコンを用いてなる本発明のハニカム構造体は、その気孔率を高くした場合であっても、圧縮強度が優れたものとなる。その結果、本発明のハニカム構造体に大きな圧縮荷重が加えられ、その内部に大きな内部応力が作用した場合であっても、上記耐火性粒子間の接合点 (非晶性シリコン) において上記内部応力を好適に緩和することができ、容易にクラックが発生することがなく耐久性に優れたものとなる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明のハニカム構造体の一例を模式的に示した斜視図である。

##### 【図2】

(a) は、図1に示したハニカム構造体を構成する多孔質セラミック部材の一例を模式的に示した斜視図であり、(b) は、(a) に示した多孔質セラミック部材のA-A線断面図である。

##### 【図3】

(a) は、本発明のハニカム構造体の別の一例を模式的に示した斜視図であり、(b) は、(a) に示したハニカム構造体のB-B線断面図である。

##### 【図4】

(a) は、本発明のハニカム構造体を製造する際の封口処理の様子を模式的に示す断面図であり、(b) は、その部分拡大断面図である。

##### 【図5】

本発明のハニカム構造体を製造する様子を模式的に示した側面図である。

##### 【図6】

本発明のハニカム構造体を用いた排気ガス浄化装置の一例を模式的に示した断面図である。

##### 【図7】

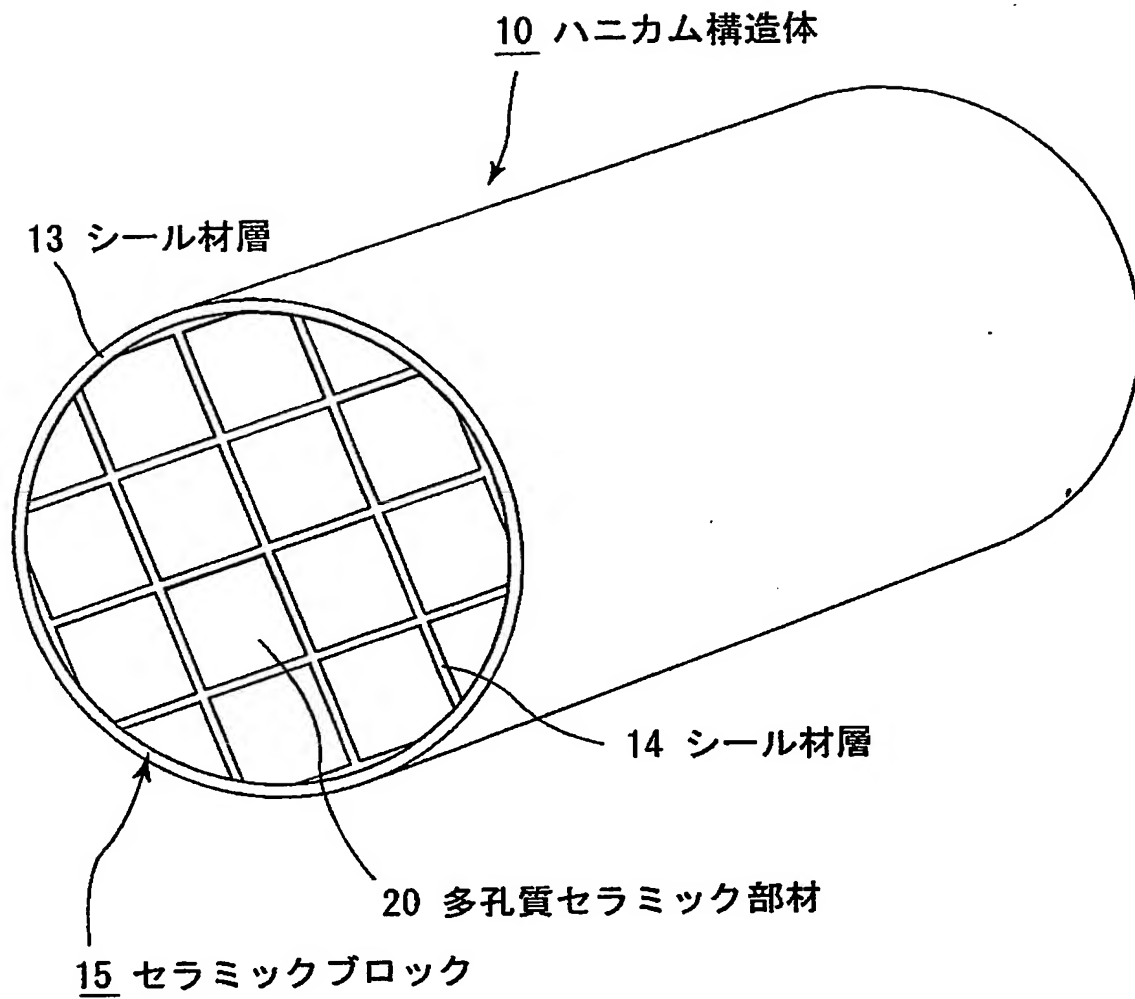
実施例1に係るハニカム構造体のX線回折を示すグラフである。

#### 【符号の説明】

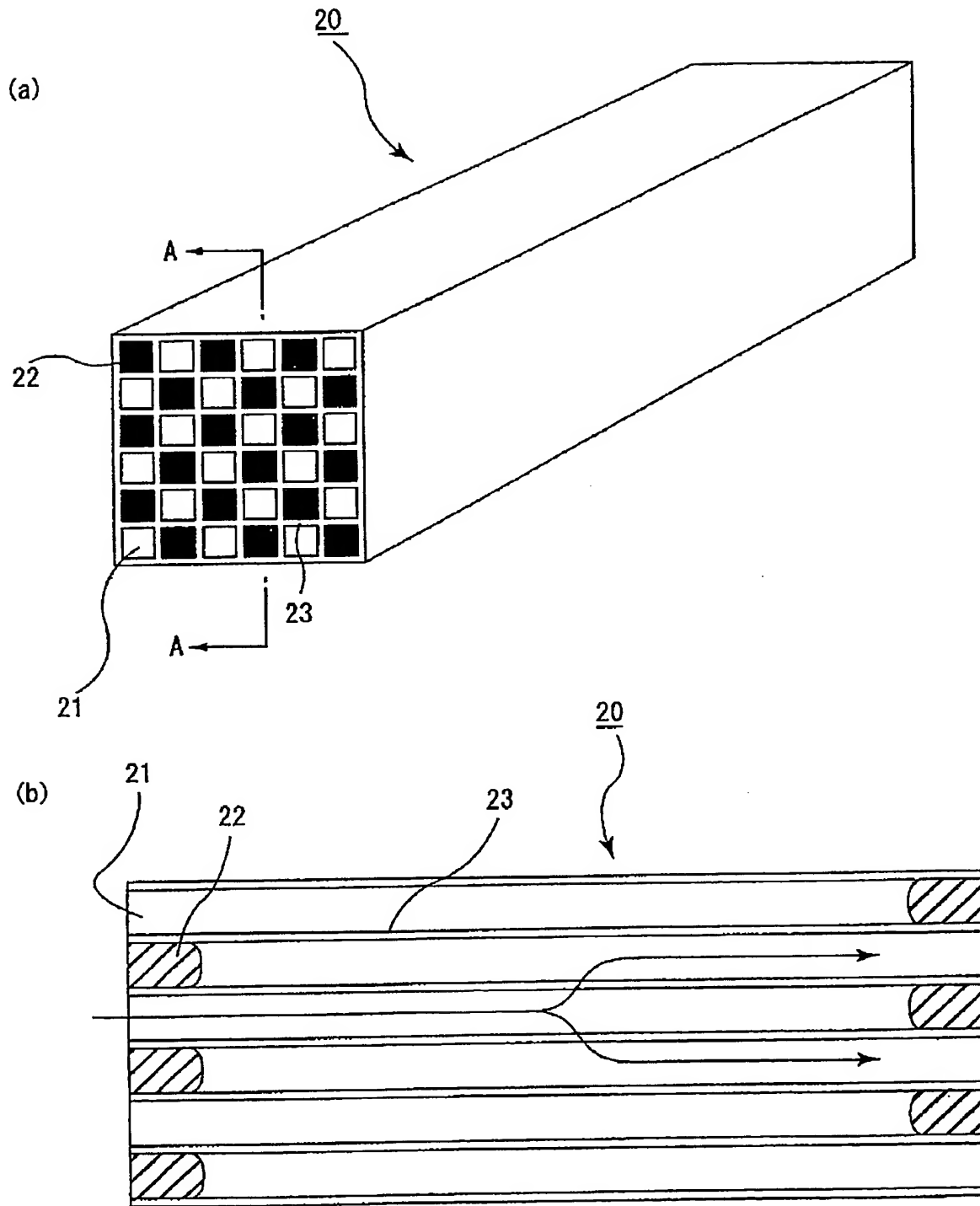
- 10、30 ハニカム構造体
- 13 シール材層
- 14 シール材層
- 15、35 セラミックブロック
- 20 多孔質セラミック部材
- 21、31 貫通孔
- 22、32 充填材
- 23 隔壁
- 33 壁部

【書類名】 図面

【図1】

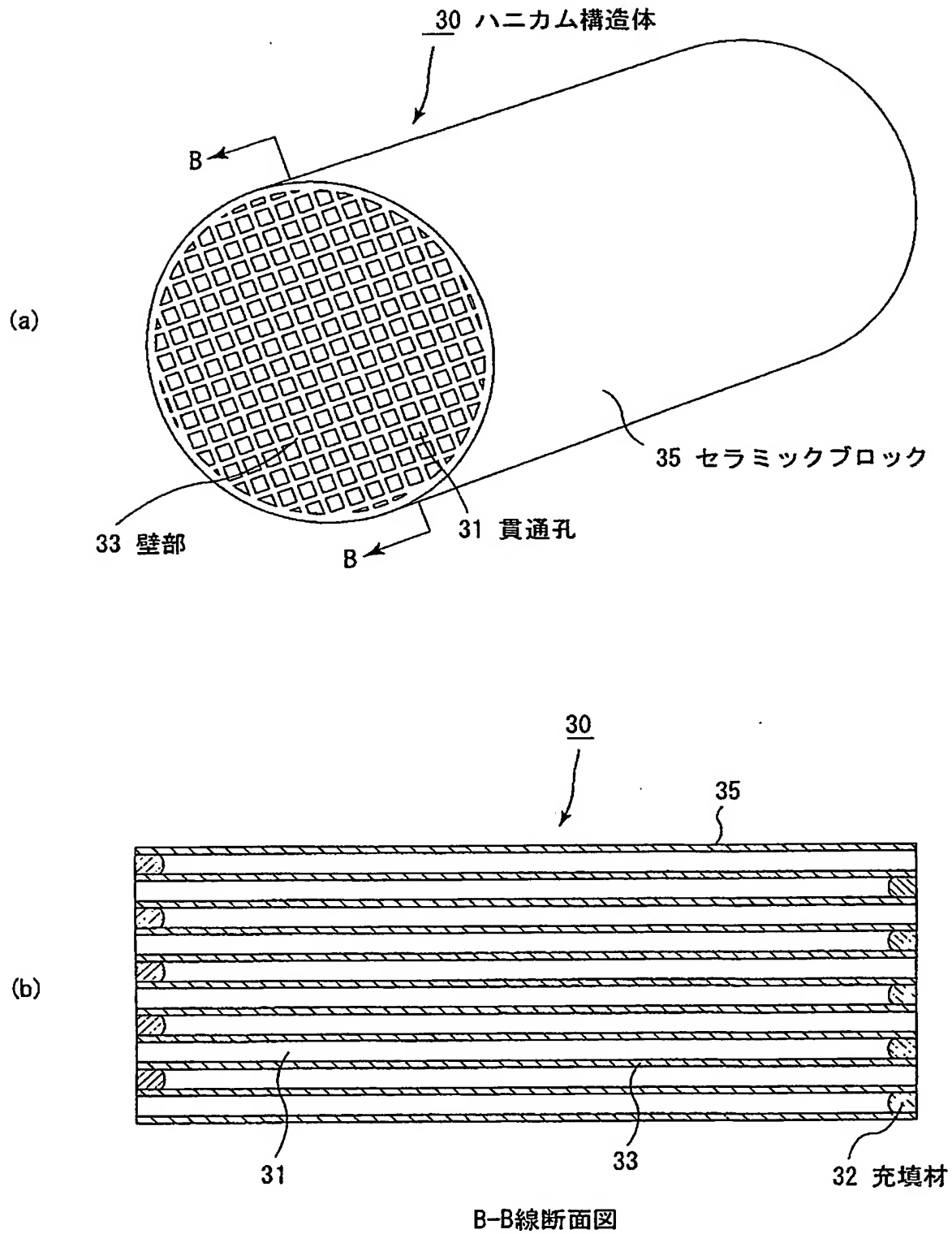


【図2】

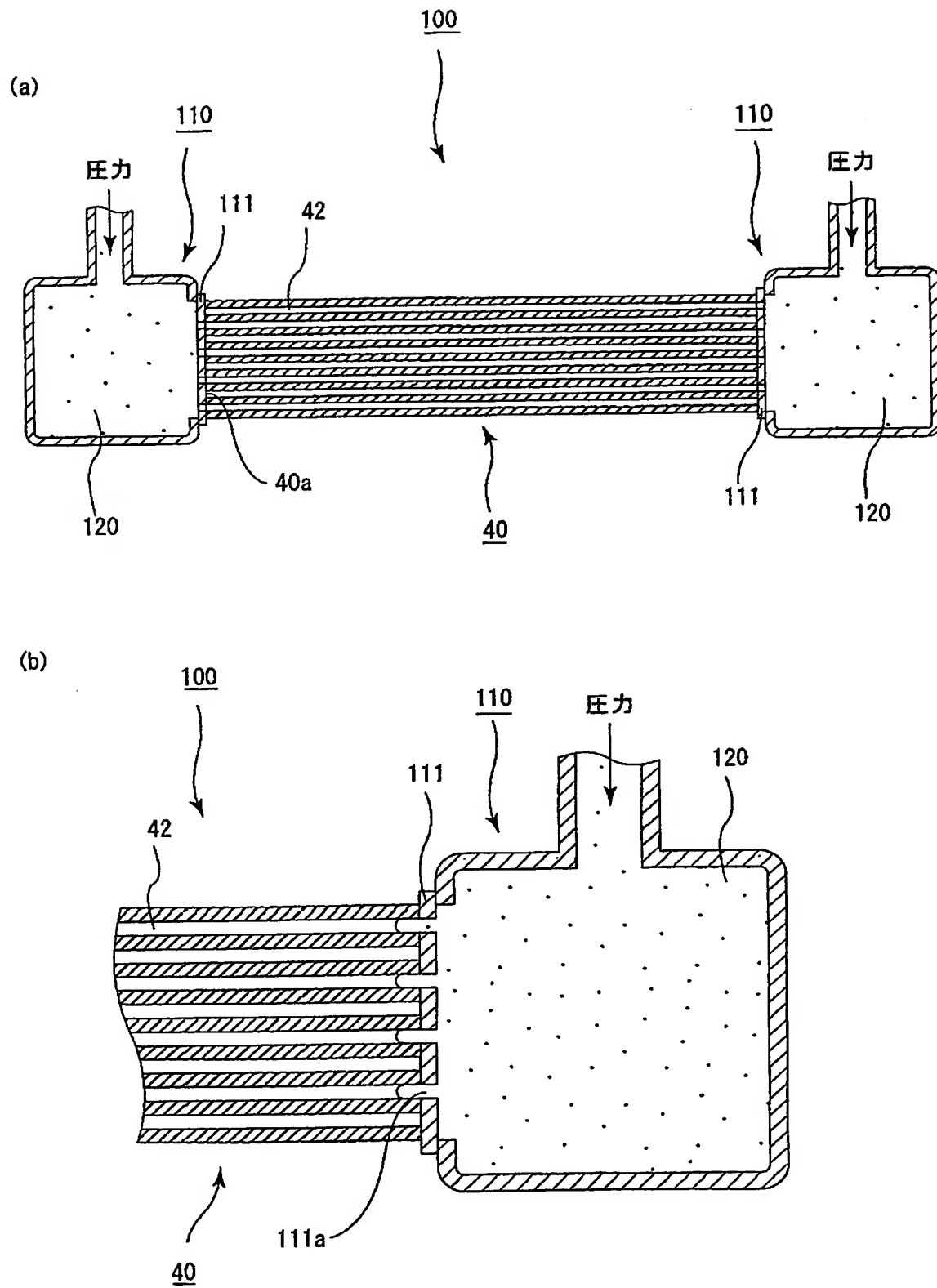


A-A線断面図

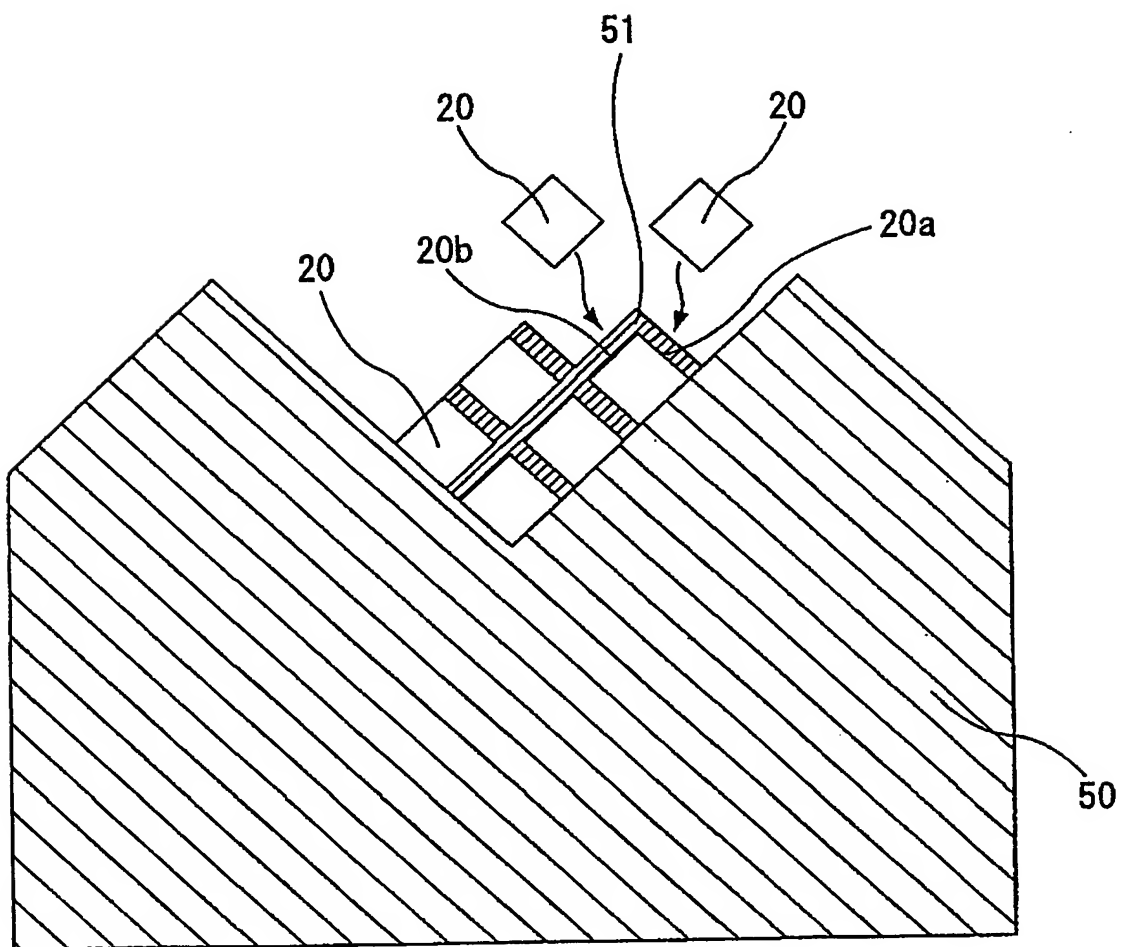
【図 3】



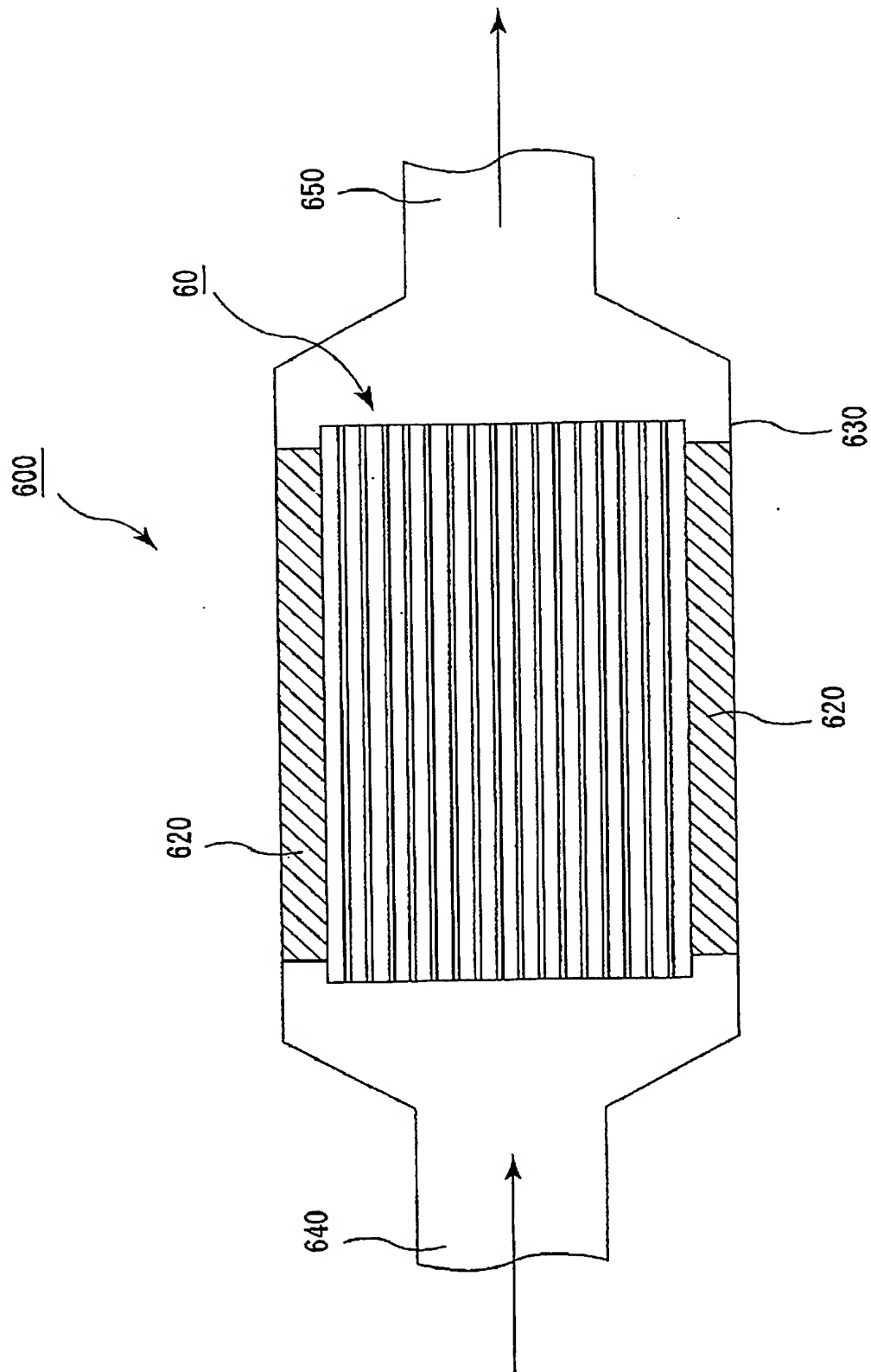
【図 4】



【図 5】

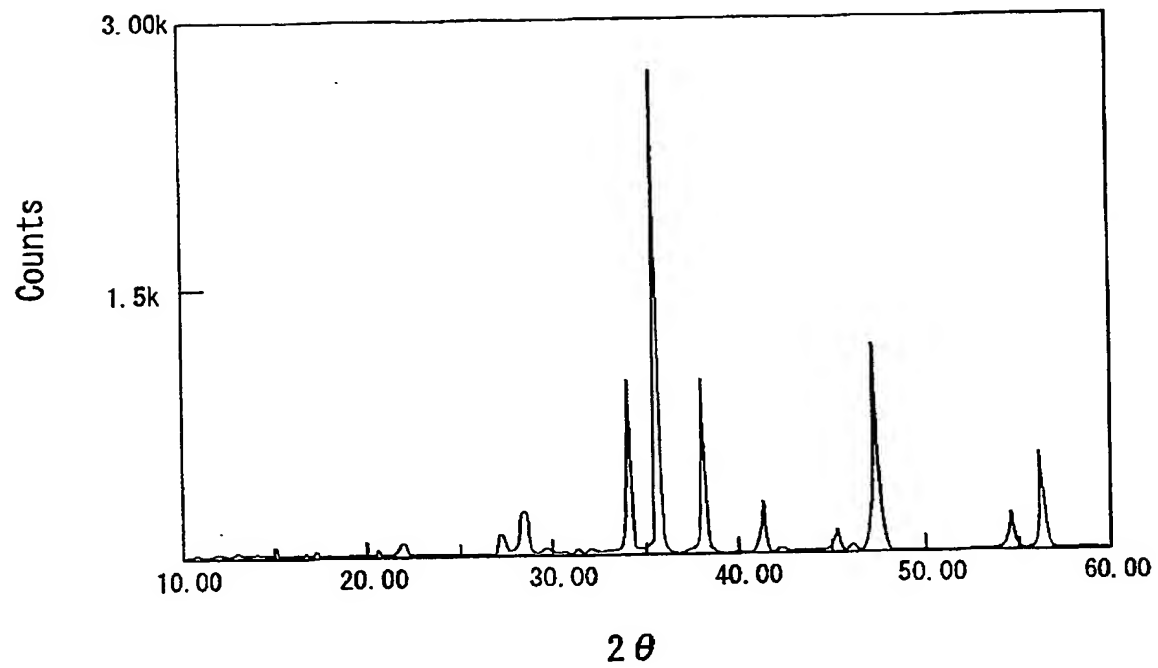


【図6】





【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 その気孔率を高くした場合であっても、優れた圧縮強度を有するとともに、高温に加熱された場合であっても余り強度が低下することがなく、耐久性に優れるハニカム構造体を提供すること。

【解決手段】 多数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された多孔質セラミックからなるセラミックブロックを含んで構成されたハニカム構造体であって、上記セラミックブロックは、耐火性粒子が非晶質シリコンで接合されてなることを特徴とするハニカム構造体。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-293691
受付番号	50201506738
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年10月 8日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年10月 7日

次頁無

特願 2002-293691

出願人履歴情報

識別番号

[000000158]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

氏 名

イビデン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**